

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 5 月 10 日 (10.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/37506 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01B 1/06, H01M 8/02, 6/18, 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09570

(22) 国際出願日: 2001 年 10 月 31 日 (31.10.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-337694 2000 年 11 月 6 日 (06.11.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA
CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛
知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地の 1 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲垣伸二 (INA-
GAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手

町大字長湫字横道 41 番地の 1 株式会社 豊田中央研究
所内 Aichi (JP). カン シュウ (GUAN, Shiyou) [CN/JP];
〒605-0974 京都府京都市東山区泉涌寺五葉ノ辻町7-3
三洋化成五葉ノ辻社宅B-302 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 長谷川芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.);
〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目6番12号 大倉本
館 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 固体電解質

(57) Abstract: A solid electrolyte having pores with a center pore diameter of 1 to 30 nm and comprising an organic/inorganic composite material which has a skeleton comprising organic groups having at least one metal atom, at least one oxygen atom bonded to the metal atom, and at least one carbon atom bonded to the metal atom or oxygen atom and has ion-exchanging functional groups bonded to the organic groups within the pores. The solid electrolyte can have sufficiently high ionic conductivity at low temperatures even when the relative pressure of water vapor in the atmosphere is less than 1.0, as compared with conventional solid electrolytes such as stabilized zirconium.

(57) 要約:

本発明の固体電解質は、中心細孔直径 1 ~ 30 nm の細孔を有し、且つ金属原子、金属原子に結合した酸素原子、並びに金属原子又は酸素原子に結合した炭素原子を 1 以上有する有機基からなる骨格と、細孔内において有機基と結合したイオン交換能を有する官能基と、を有する有機無機複合材料からなるものである。これにより、雰囲気中の水蒸気の相対圧力が 1.0 未満であっても、安定化ジルコニウム等の従来の固体電解質よりも低温で十分に高いイオン伝導性を示す固体電解質が実現される。

WO 02/37506 A1

明細書

固体電解質

技術分野

- 5 本発明は固体電解質に関するものであり、詳しくは、細孔構造を有する固体電解質に関するものである。

背景技術

- 10 従来より、イオン伝導性を有する β -アルミナ、窒化リチウム、安定化ジルコニア等の固体電解質を、燃料電池の電解質膜、全固体電池の電解質、センサー等へ適用する検討が進められている。これらの固体電解質のイオン伝導性は、固体中の格子又は欠陥間をイオンが移動することにより発現するものと考えられている。

- 15 また、固体高分子型燃料電池の電解質膜として検討されているパーフルオロスルホン酸や炭化水素系高分子等の高分子電解質においては、水等の電解質液で湿潤した場合に、高分子鎖の隙間に存在する電解質液中をイオンが移動することによりイオン導電性を示すことが知られており、これらは準固体電解質と呼ばれている。そして、これらの高分子電解質は、比較的低温でイオン伝導性を示す；薄膜等への成形性に優れる；電極との接触性が良好である、等の利点を有している
- 20 ことから、特に燃料電池の電解質膜として注目を集めている。

発明の開示

- 25 しかしながら、従来の固体電解質においては、通常、格子又は欠陥間をイオンが移動するための活性化エネルギーが大きいので、低温条件下では必ずしも十分なイオン導電性を示さない。したがって、十分に高いイオン導電性を得るためには、加熱装置等を用いて高温条件下（例えば安定化ジルコニアの場合 700℃以

上)に保持しなければならないという問題がある。

一方、従来の高分子電解質は、通常、上記従来の固体電解質に比べて低温でイオン伝導性を示すものであるが、電解質液が高分子鎖の隙間に十分に満たされていない状態では必ずしも十分なイオン伝導性を示さない。そのため、高分子電解質を用いる際には電解質液の蒸気圧を飽和蒸気圧とする必要があり、例えば電解質液として水を用いる場合には、加湿装置等を用いて雰囲気中の水蒸気の相対圧力を1.0（すなわち湿度100%RH）に保持しなければならないという問題がある。

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、雰囲気中の水蒸気の相対圧力が1.0未満であっても、安定化ジルコニウム等の従来の固体電解質よりも低温で十分に高いイオン伝導性を示す固体電解質を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、固体電解質の材料に中心細孔直径が特定の範囲内にある細孔を有する有機無機複合材料を用い、その有機無機複合材料の骨格を構成する有機基にイオン交換能を有する官能基を結合させた場合に上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の固体電解質は、中心細孔直径1～30nmの細孔を有し、且つ金属原子、前記金属原子に結合した酸素原子、並びに前記金属原子又は前記酸素原子に結合した炭素原子を1以上有する有機基からなる骨格と、前記細孔内において前記有機基と結合したイオン交換能を有する官能基と、を有する有機無機複合材料からなるものである。

本発明によれば、固体電解質の材料として中心細孔直径が上記特定の範囲内にある細孔を有し且つ上記特性の骨格を有する有機無機複合材料を用い、その有機無機複合材料の細孔内において、イオン交換能を有する官能基と有機基とを結合させることによって、雰囲気中の水蒸気の相対圧力が1.0未満であっても、毛

管凝縮現象により細孔内が水で十分に満たされる。そして、このように水で十分に満たされた細孔内においては、イオン交換能を有する官能基によって、高分子電解質の場合と同様のイオン伝導機構で水中のイオンを十分に伝導することが可能となる。したがって、雰囲気中の水蒸気の相対圧力が1.0未満であっても、安定化ジルコニウム等の従来の固体電解質よりも低温で十分に高いイオン伝導性を得ることが可能となる。

なお、本発明でいう相対圧力とは、所定の温度における溶媒の蒸気圧 p と飽和蒸気圧 p_0 との比 p/p_0 をいう。例えば、水蒸気の場合、相対圧力が1.0であることは湿度が100%RHであることと同義である。

10 図面の簡単な説明

図1は、実施例1の多孔質粒子及び固体電解質について得られたX線回折パターンを示すグラフである。

図2は、実施例1の多孔質粒子及び固体電解質について得られたX線回折パターンを示すグラフである。

15 図3は、実施例1の多孔質粒子及び固体電解質について得られた窒素吸着等温線を示すグラフである。

図4は、実施例1の多孔質粒子及び固体電解質について得られた細孔径分布曲線を示すグラフである。

20 図5は、実施例1の固体電解質について得られた水酸化ナトリウム滴定曲線であり、aは0.05N 水酸化ナトリウム水溶液の滴定量とpHとの相関を表し、bは0.05N 水酸化ナトリウム水溶液の滴定量と $d(pH)/dV(pH)$ (pHを滴下量Vで微分した値) との相関を表す。

図6は、実施例1及び比較例2の固体電解質、並びに比較例2の多孔質粒子について得られた25℃での水蒸気吸着等温線を示すグラフである。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

本発明において用いられる有機無機複合材料は、中心細孔直径1～30 nmの細孔を有し、且つ、金属原子、前記金属原子に結合した酸素原子、並びに前記金属原子又は前記酸素原子に結合した炭素原子を1以上有する有機基からなる骨格と、前記細孔内において前記有機基と結合したイオン交換能を有する官能基と、

5 を有するものである。

本発明にかかる有機無機複合材料において、細孔の中心細孔直径は、前述の通り1～30 nmであり、好ましくは1～10 nmである。細孔の中心細孔直径が30 nmを超えると、毛管凝縮現象が発現しにくくなり、雰囲気中の電解質液の相対圧力が1.0未満である場合に細孔内を電解質液で十分に満たすことができなくなる。また、一般に、細孔の中心細孔直径の減少に伴い毛管凝縮現象が発現しやすくなるが、中心細孔直径が1 nm未満であると、電解質液が液体ではなく固体に近い状態となり、十分なイオン伝導性が発現しにくくなる。なお、毛管現象が起こる相対圧力 (p/p_0) と細孔直径 (D) との関係は下記式 (ケルビン式) :

10

$$\ln(p/p_0) = - (2 \gamma V_L \cos \theta) / \{(D/2) RT\}$$

(式中、 γ は凝集液体の表面張力を表し、 V_L は凝集液体のモル分子容積を表し、 θ は細孔壁と凝集液体との接触角を表し、 R は気体定数を表し、 T は絶対温度を表す)

で表すことができる。上記式から、細孔直径が小さいほど毛管現象が起こる相対圧力が低くなることが分かる。

20

なお、ここでいう中心細孔直径とは、細孔容積 (V) を細孔直径 (D) で微分した値 (dV/dD) を細孔直径 (D) に対してプロットした曲線 (細孔径分布曲線) の最大ピークにおける細孔直径である。なお、細孔径分布曲線は、次に述べる方法により求めることができる。すなわち、有機無機複合材料を液体窒素温度 (-196°C) に冷却して窒素ガスを導入し、定容量法あるいは重量法によりその吸着量を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡

25

圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、吸着等温線を得る。この吸着等温線を用い、Cranston-Inklay法、Pollimore-Heal法、BJH法等の計算法により細孔径分布曲線を求めることができる。

5 本発明にかかる有機無機複合材料は、細孔径分布曲線における中心細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲に全細孔容積の 60% 以上が含まれることが好ましい。ここで、「細孔径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲に全細孔容積の 60% 以上が含まれる」とは、例えば、中心細孔直径が 3.00 nm である場合、この 3.00 nm の $\pm 40\%$ 、すなわち $1.80\sim 4.20\text{ nm}$ の範囲にある細孔の容積の合計が、全細孔容積の 60% 以上を占めていることを意味する。

10 この条件を満たす有機無機複合材料は、細孔の直径が非常に均一であることを意味する

また、本発明にかかる有機無機複合材料の比表面積については特に制限はないが、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。比表面積は、吸着等温線からBET等温吸着式を用いてBET比表面積として算出することができる。

15 さらに、本発明にかかる有機無機複合材料は、そのX線回折パターンにおいて 1 nm 以上の d 値に相当する回折角度に1本以上のピークを有することが好ましい。X線回折ピークはそのピーク角度に相当する d 値の周期構造が試料中にあることを意味する。したがって、 1 nm 以上の d 値に相当する回折角度に1本以上のピークがあることは、細孔が 1 nm 以上の間隔で規則的に配列していることを意味する。

20

本発明にかかる有機無機複合材料が有する細孔は、粒子の表面のみならず内部にも形成される。この細孔の形状は特に制限はないが、例えば、トンネル状に貫通したものであってもよく、また、球状もしくは多角形状の空洞が互いに連結したような形状を有していてもよい。

25 本発明にかかる有機無機複合材料は、前述の通り、金属原子、前記金属原子に結合した酸素原子、並びに前記金属原子又は前記酸素原子に結合した炭素原子を

1 以上有する有機基からなる骨格を有するものである。このような骨格としては、例えば下記の骨格 (a)、(b)：

(a) 炭素原子を 1 以上有する有機基と、前記有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した 2 以上の金属原子と、前記金属原子に結合した 1 以上の酸素原子とからなる骨格（以下、「有機無機ハイブリッド系骨格」という）；

(b) 金属原子と金属原子に結合した酸素原子とからなる無機系骨格において、金属原子又は酸素原子に炭素原子を 1 以上有する有機基が結合した骨格（以下、「表面修飾型有機無機複合骨格」という）、が挙げられる。

(a) 有機無機ハイブリッド系骨格における有機基は、2 以上の金属原子と結合するために 2 価以上の価数を有することが必要である。このような有機基としては、例えば、アルカン、アルケン、アルキン、ベンゼン、シクロアルカン等の炭化水素から 2 以上の水素原子が脱離して生じる 2 価以上の有機基が挙げられる。なお、本発明にかかる有機無機ハイブリッド系骨格は、上記の有機基を 1 種のみ含むものであっても、2 種以上含むものであってもよい。

本発明においては、適度な架橋度の有機無機複合材料が得られることから、有機基の価数は 2 価であることが好ましい。2 価の有機基としては、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、トリメチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、テトラメチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、1, 2-ブチレン基 ($-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}-$)、1, 3-ブチレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、フェニレン基 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)、ジエチルフェニレン基 ($-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-$)、ビニレン基 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、プロペニレン基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$)、ブテニレン基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$)、アミド基 ($-\text{CO}-\text{NH}-$)、ジメチルアミノ基 ($-\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$)、トリメチルアミン基 ($-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3-$) 等が挙げられるが、これらの中でも、結晶性の高い多孔質粒子を得ることが可能であることから、メチレン基、

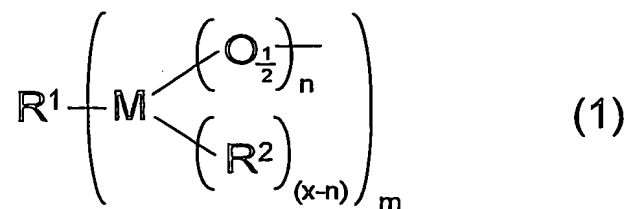
エチレン基、フェニレン基が好ましい。

上記の有機基における同一もしくは異なる炭素原子には2以上の金属原子が結合するが、この金属原子の種類は特に制限されず、例えば、ケイ素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、ハフニウム、スズ、鉛、バナジウム、ホウ素が挙げられる。中でも、有機基及び酸素との結合性が良好なことから、ケイ素、アルミニウム、チタンが好ましい。なお、上記の金属原子は有機基と結合するとともに酸素原子と結合して酸化物を形成するが、この酸化物は2種以上の金属原子からなる複合酸化物であってもよい。

5 有機無機ハイブリッド系骨格は、上述の有機基、金属原子及び酸素原子の結合により形成されるものであるが、この結合の種類は限定されず、例えば、共有結合、イオン結合が挙げられる。また、有機基に結合する金属原子の数や金属原子に結合する酸素原子の数によって、異なった骨格（直鎖状、梯子状、網目状、分岐状等）の有機無機複合材料が生じる。

15 有機無機ハイブリッド系骨格において、有機基は2以上の金属原子と結合しその金属原子は1以上の酸素原子と結合するため、有機基は金属酸化物の骨格中に取り込まれる。この結果、本発明にかかる有機無機複合材料は有機／無機の両方の表面特性を示すようになる。

このような有機無機ハイブリッド骨格の中でも、下記一般式（1）：



20 で表される構成単位の少なくとも1種からなるものが好ましい。

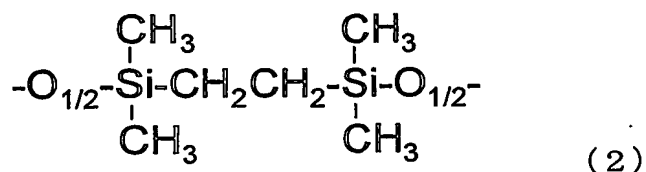
上記式（1）中、 R^1 は炭素原子を1以上有する有機基を表し、 M は金属原子を表す。 R^1 及び M の具体例としては、それぞれ上記の有機基及び金属原子の説

明において例示された基又は原子が挙げられる。

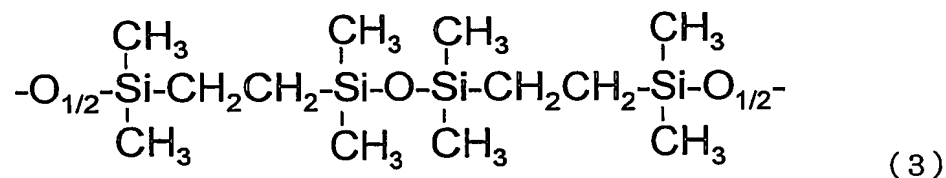
上記式(1)中、 R^2 は水素原子、水酸基又は炭化水素基を表す。 R^2 が炭化水素基である場合その種類に制限はないが、 R^2 としては、例えば、炭素数が1～10のアルキル基、炭素数が1～10のアルケニル基、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。

上記一般式(1)における x は金属 M の価数から1を差し引いた整数、 n は1以上 x 以下の整数、 m は2以上の整数を表す。なお、 M が結合する R^1 の炭素は同一でも異なってもよい。また、 $-O_{1/2}-$ は、これらが2つ結合することにより $-O-$ となる基を表す。

上記一般式(1)において、 R^1 、 M 、 R^2 、 n 、 m が、それぞれエチレン基、ケイ素原子、メチル基、1、2である場合は、一般式(1)は下記化学式(2)：

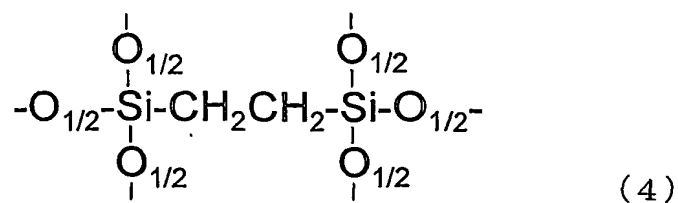


で表され、上記化学式(2)の構成単位が2個連結した骨格は下記化学式(3)：

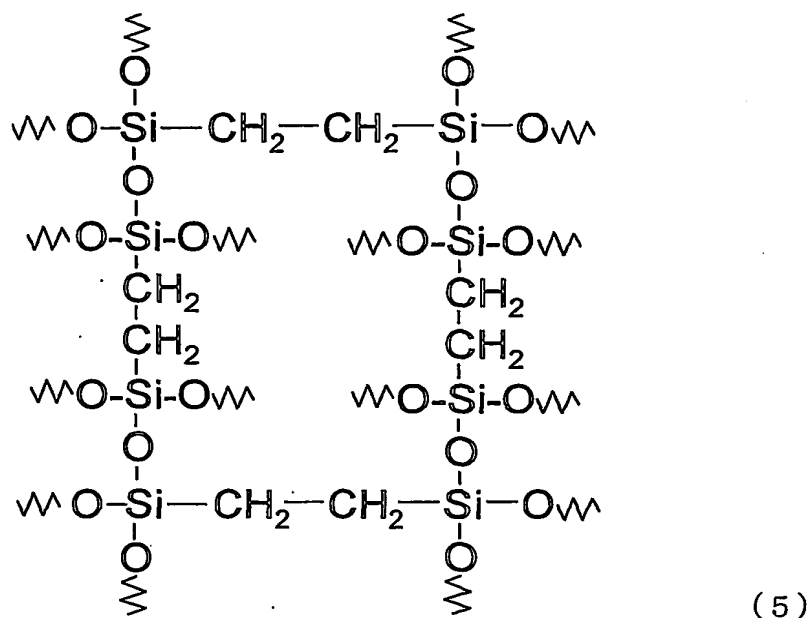


で表される。

また、上記一般式(1)において、 R^1 、 M 、 n 、 m が、それぞれエチレン基、ケイ素原子、3、2である場合は、一般式(1)は下記化学式(4)：



で表され、上記化学式（４）の構成単位が複数個連結すると網状構造を形成する。下記化学式（５）：

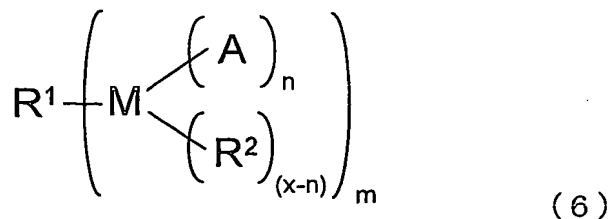


はその網状構造の一例として上記化学式（４）の構成単位の４個が連結した場合示すものである。

本発明にかかる有機無機ハイブリッド系骨格は、上記一般式（１）において、
R¹、M、R²、n、mが異なる複数種の構成単位からなるものであってもよく
、例えば、上記化学式（２）で表される構成単位と上記化学式（４）で表される
構成単位とからなるものであってもよい。また、本発明にかかる有機無機複合材
料が有機無機ハイブリッド系骨格として上記一般式（１）で表される構成単位を
有する場合、その構成単位以外に、例えば、Si—(O_{1/2})₄—、Ti—(O_{1/2})₄—、Zr—(O_{1/2})₄—、Sn—(O_{1/2})₄—、Ge—(O_{1/2})₄—、Al—(O_{1/2})₃—、Fe—(O_{1/2})₄—、Co—(O_{1/2})₄—、Ni—(O_{1/2})₄—、Cu—(O_{1/2})₄—、Ag—(O_{1/2})₄—、Au—(O_{1/2})₄—、Pt—(O_{1/2})₄—、Pd—(O_{1/2})₄—、Rh—(O_{1/2})₄—、Ir—(O_{1/2})₄—、Ru—(O_{1/2})₄—、Os—(O_{1/2})₄—、Re—(O_{1/2})₄—、Mo—(O_{1/2})₄—、W—(O_{1/2})₄—、V—(O_{1/2})₄—、Nb—(O_{1/2})₄—、Ta—(O_{1/2})₄—、Sb—(O_{1/2})₃—、Bi—(O_{1/2})₃—、As—(O_{1/2})₃—、P—(O_{1/2})₃—、N—(O_{1/2})₃—、B—(O_{1/2})₃—、C—(O_{1/2})₄—、F—(O_{1/2})₃—、Cl—(O_{1/2})₃—、Br—(O_{1/2})₃—、I—(O_{1/2})₃—、At—(O_{1/2})₃—、Hf—(O_{1/2})₄—、Th—(O_{1/2})₄—、U—(O_{1/2})₄—、Pu—(O_{1/2})₄—、Am—(O_{1/2})₄—、Cm—(O_{1/2})₄—、Bk—(O_{1/2})₄—、Cf—(O_{1/2})₄—、Es—(O_{1/2})₄—、Fm—(O_{1/2})₄—、Md—(O_{1/2})₄—、No—(O_{1/2})₄—、Lr—(O_{1/2})₄—、Ac—(O_{1/2})₄—、Pr—(O_{1/2})₄—、Nd—(O_{1/2})₄—、Sm—(O_{1/2})₄—、Eu—(O_{1/2})₄—、Gd—(O_{1/2})₄—、Tb—(O_{1/2})₄—、Dy—(O_{1/2})₄—、Ho—(O_{1/2})₄—、Er—(O_{1/2})₄—、Yb—(O_{1/2})₄—、Lu—(O_{1/2})₄—、La—(O_{1/2})₄—、Ce—(O_{1/2})₄—、Pr—(O_{1/2})₄—、Nd—(O_{1/2})₄—、Pm—(O_{1/2})₄—、Sm—(O_{1/2})₄—、Eu—(O_{1/2})₄—、Gd—(O_{1/2})₄—、Tb—(O_{1/2})₄—、Dy—(O_{1/2})₄—、Ho—(O_{1/2})₄—、Er—(O_{1/2})₄—、Tm—(O_{1/2})₄—、Yb—(O_{1/2})₄—、Lu—(O_{1/2})₄—、Be—(O_{1/2})₃—、Mg—(O_{1/2})₃—、Ca—(O_{1/2})₃—、Sr—(O_{1/2})₃—、Ba—(O_{1/2})₃—、Ra—(O_{1/2})₃—、K—(O_{1/2})₃—、Na—(O_{1/2})₃—、Li—(O_{1/2})₃—、Cs—(O_{1/2})₃—、Rb—(O_{1/2})₃—、Fr—(O_{1/2})₃—、Mn—(O_{1/2})₃—、Cr—(O_{1/2})₃—、V—(O_{1/2})₃—、Ti—(O_{1/2})₃—、Zr—(O_{1/2})₃—、Hf—(O_{1/2})₃—、Nb—(O_{1/2})₃—、Ta—(O_{1/2})₃—、Mo—(O_{1/2})₃—、W—(O_{1/2})₃—、Re—(O_{1/2})₃—、Os—(O_{1/2})₃—、Ir—(O_{1/2})₃—、Pt—(O_{1/2})₃—、Au—(O_{1/2})₃—、Ag—(O_{1/2})₃—、Hg—(O_{1/2})₃—、Tl—(O_{1/2})₃—、Pb—(O_{1/2})₃—、Bi—(O_{1/2})₃—、Po—(O_{1/2})₃—、At—(O_{1/2})₃—、Te—(O_{1/2})₃—、Se—(O_{1/2})₃—、S—(O_{1/2})₃—、As—(O_{1/2})₃—、Sb—(O_{1/2})₃—、Sn—(O_{1/2})₃—、Pb—(O_{1/2})₃—、Bi—(O_{1/2})₃—、Po—(O_{1/2})₃—、At—(O_{1/2})₃—、Te—(O_{1/2})₃—、Se—(O_{1/2})₃—、S—(O_{1/2})₃—、Cl—(O_{1/2})₃—、Br—(O_{1/2})₃—、I—(O_{1/2})₃—、At—(O_{1/2})₃—、F—(O_{1/2})₃—、O—(O_{1/2})₃—、N—(O_{1/2})₃—、C—(O_{1/2})₃—、B—(O_{1/2})₃—、Al—(O_{1/2})₃—、Ga—(O_{1/2})₃—、In—(O_{1/2})₃—、Tl—(O_{1/2})₃—、P—(O_{1/2})₃—、As—(O_{1/2})₃—、Sb—(O_{1/2})₃—、Bi—(O_{1/2})₃—、H—(O_{1/2})₃—、He—(O_{1/2})₃—、Ne—(O_{1/2})₃—、Ar—(O_{1/2})₃—、Kr—(O_{1/2})₃—、Xe—(O_{1/2})₃—、Rn—(O_{1/2})₃—、Ac—(O_{1/2})₃—、Th—(O_{1/2})₃—、Pa—(O_{1/2})₃—、U—(O_{1/2})₃—、Np—(O_{1/2})₃—、Pu—(O_{1/2})₃—、Am—(O_{1/2})₃—、Cm—(O_{1/2})₃—、Bk—(O_{1/2})₃—、Cf—(O_{1/2})₃—、Es—(O_{1/2})₃—、Fm—(O_{1/2})₃—、Md—(O_{1/2})₃—、No—(O_{1/2})₃—、Lr—(O_{1/2})₃—、Sc—(O_{1/2})₃—、Y—(O_{1/2})₃—、La—(O_{1/2})₃—、Ce—(O_{1/2})₃—、Pr—(O_{1/2})₃—、Nd—(O_{1/2})₃—、Pm—(O_{1/2})₃—、Sm—(O_{1/2})₃—、Eu—(O_{1/2})₃—、Gd—(O_{1/2})₃—、Tb—(O_{1/2})₃—、Dy—(O_{1/2})₃—、Ho—(O_{1/2})₃—、Er—(O_{1/2})₃—、Tm—(O_{1/2})₃—、Yb—(

)₄一等の構成単位を有していてもよい。

有機無機ハイブリッド系骨格を有する有機無機複合材料は、例えば、下記一般式(6):



5

で表される化合物の少なくとも1種類を重縮合することにより得ることができる。

ここで、 R^1 、 M 及び R^2 はそれぞれ上記一般式(1)における R^1 、 M 、 R^2 と同一である。また、 A は、アルコキシ基又はハロゲン原子を表し、 x は金属

10 M の価数から1を差し引いた整数、 n は1以上 x 以下の整数、 m は1以上の整数を表す。なお、 M が結合する R^1 の炭素は同一でも異なってもよい。

上記一般式(6)の A がアルコキシ基である場合、そのアルコキシ基中の酸素に結合した炭化水素基の種類は特に制限されず、例えば、鎖式、環式、脂環式の炭化水素を挙げることができる。この炭化水素基は、好ましくは炭素数1～

15 5の鎖式アルキル基であり、より好ましくは、メチル基またはエチル基である。

また、上記一般式(6)の A がハロゲン原子である場合、その種類も特に制限されず、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子を挙げることができるが、これらの中でも、塩素及び臭素が好ましい。

上記一般式(6)において、 R^1 、 M 、 A 、 n 、 m がそれぞれ、エチレン基、ケイ素、メトキシ基、3、2である場合は、一般式(6)で表される化合物は、

20 $(CH_3O)_3Si-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$ で表される1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタンとなる。

また、上記一般式(6)において、 R^1 、 M 、 A 、 n 、 m がそれぞれ、エチレ

ン基、ケイ素、塩素、3、2である場合は、一般式(6)で表される化合物は、
 $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ で表される1,2-ビス(トリクロロシリル)エタンとなる。

本発明においては、一般式(6)で表される化合物に、アルコキシシラン、チ
タニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等を加えて重縮合してもよい
。

アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、
テトラプロポキシシラン等を用いることができる。また、アミノ基、カルボキシ
ル基、メルカプト基、エポキシ基等の官能基を有するアルコキシシランを用いる
こともできる。

チタニウムアルコキシドとしては、例えば、チタニウムブトキシド、チタニウ
ムイソプロポキシド、チタニウムエトキシドを用いることができ、アルミニウム
アルコキシドとしては、例えば、アルミニウムイソプロポキシドを用いることが
できる。また、塩素化ケイ素(SiCl_4)を始めとする各種ハロゲン化金属も
用いることができる。

また、上記一般式(6)で表される化合物やアルコキシシラン等に、擬ペーマ
イト、アルミン酸ソーダ、硫酸アルミニウム、ジアルコキシアルミノトリアルコ
キシシラン等を加えて反応させることにより、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ の骨格を導入
することができる。また、硫酸バナジル(VOSO_4)、ホウ酸(H_3BO_3)、塩
化マンガン(MnCl_2)等を加えて反応させることにより、V、B、Mnを骨
格に導入することができる。

有機無機ハイブリッド系骨格を有する有機無機複合材料を製造する際には、上
記一般式(6)で表される化合物を、界面活性剤を含む水溶液に加え酸性もしくは
アルカリ性条件下で重縮合することが好ましい。

界面活性剤としては、陽イオン性、陰イオン性、非イオン性のいずれの界面活
性剤も使用することができる。このような界面活性剤としては、例えば、アルキ

ルトリメチルアンモニウム $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]$ 、アルキルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、ベンジルアンモニウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物あるいは水酸化物等の他、脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキリン酸塩、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤、一級アルキルアミン等が挙げられる。

アルキルトリメチルアンモニウム $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]$ としてはアルキル基の炭素数が 8～18 のものを用いることが好ましい。

非イオン性界面活性剤としては、疎水性成分として炭化水素基を有し、親水性成分としてポリエチレンオキサイド鎖を有するポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤が挙げられる。このような界面活性剤としては、例えば、 $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$ 、 $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ 、 $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ 、 $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ 、 $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ 、 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$ 等が挙げられる。

また、ソルビタン脂肪酸エステル成分とポリエチレンオキサイド成分を有した界面活性剤を使用することもできる。このような界面活性剤としては、Triton X-100 (アルドリッチ)、ポリエチレンオキサイド (20) ソルビタンモノラウレート (Tween 20、アルドリッチ)、ポリエチレンオキサイド (20) ソルビタンモノパルミテート (Tween 40)、ポリエチレンオキサイド (20) ソルビタンモノステアレート、ポリエチレンオキサイド (20) ソルビタンモノオリエート (Tween 60)、ソルビタンモノパルミテート (Span 40) 等が挙げられる。

また、界面活性剤としては、3つのポリアルキレンオキサイド鎖からなるトリブロックコポリマーも用いることができる。中でも、ポリエチレンオキサイド (EO) 鎖-ポリプロピレンオキサイド (PO) 鎖-ポリエチレンオキサイド (EO) 鎖で表されるトリブロックコポリマーが好ましい。EO 鎖の繰り返し数が x

、PO鎖の繰り返し数がyである時、このトリブロックコポリマーは(E O) x (P O) y (E O) xとして表すことができる。本発明において用いられるトリブロックコポリマーの、x、yには特に制限はないが、xは5～110、yは15～70であることが好ましく、xは15～20、yは50～60であることがより好ましい。

さらに、界面活性剤として、ポリプロピレンオキサイド(P O)鎖-ポリエチレンオキサイド(E O)鎖-ポリプロピレンオキサイド(P O)鎖のトリブロックコポリマー((P O) x (E O) y (P O) x)も好ましく使用できる。ここで、x、yには特に制限はないが、xは5～110、yは15～70であることが好ましく、xは15～20、yは50～60であることがより好ましい。

上記のトリブロックコポリマーとしては、(E O)₅(P O)₇₀(E O)₅、(E O)₁₃(P O)₃₀(E O)₁₃、(E O)₂₀(P O)₃₀(E O)₂₀、(E O)₂₆(P O)₃₉(E O)₂₆、(E O)₁₇(P O)₅₆(E O)₁₇、(E O)₁₇(P O)₅₈(E O)₁₇、(E O)₂₀(P O)₇₀(E O)₂₀、(E O)₈₀(P O)₃₀(E O)₈₀、(E O)₁₀₆(P O)₇₀(E O)₁₀₆、(E O)₁₀₀(P O)₃₉(E O)₁₀₀、(E O)₁₉(P O)₃₃(E O)₁₉、(E O)₂₆(P O)₃₆(E O)₂₆が挙げられる。中でも、(E O)₁₇(P O)₅₆(E O)₁₇、(E O)₁₇(P O)₅₈(E O)₁₇を用いることが好ましい。これらのトリブロックコポリマーはBASF社等から入手可能であり、また、小規模製造レベルで所望のx値とy値を有するトリブロックコポリマーを得ることができる。上記のトリブロックコポリマーは1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

また、エチレンジアミンの2個の窒素原子にそれぞれ2本のポリエチレンオキサイド(E O)鎖-ポリプロピレンオキサイド(P O)鎖が結合したスターダイブロックコポリマーも使用することができる。このようなスターダイブロックコポリマーとしては、((E O)₁₁₃(P O)₂₂)₂NCH₂CH₂N((P O)₂₂(E O)₁₁₃)₂、((E O)₃(P O)₁₈)₂NCH₂CH₂N((P O)₁₈(E O

)₃)₂、((PO)₁₉(EO)₁₆)₂NCH₂CH₂N((EO)₁₆(PO)₁₉)₂等が挙げられる。上記のスターダイブロックコポリマーは1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

5 有機無機ハイブリッド系骨格を有する有機無機複合材料は、上記の一般式(6)で表される化合物(及び必要によりアルコキシシラン等の無機系化合物)を、界面活性剤を含む水溶液に加え、酸性もしくはアルカリ性条件下で重縮合することにより得ることができるが、水溶液のpHは7以上であることが好ましい。

10 また、有機金属化合物(及び必要により無機系化合物)を、界面活性剤の非存在下、酸性もしくはアルカリ性条件下で重縮合してオリゴマーを形成させ、このオリゴマーを含む水溶液中に界面活性剤を加え、酸性もしくはアルカリ性条件下でさらに重縮合させることもできる。

15 界面活性剤存在下における重縮合においては、アルカリ性条件下による重縮合と、酸性条件下による重縮合とを交互に行うこともできる。この際、アルカリ性条件と酸性条件の順序は特に制限はないが、酸性条件で重縮合を行ってアルカリ性条件下で重縮合を行うと、重合度が高まる傾向にある。なお、重縮合反応においては、攪拌と静置を交互に行うことが好ましい。

20 重縮合の反応温度は、0～100℃の範囲が好ましいが、温度が低い方が生成物の構造の規則性が高くなる傾向がある。構造の規則性を高くするために好ましい反応温度は20～40℃である。一方、反応温度が高い方が、重合度が高く構造の安定性が高くなる傾向がある。重合度を高くするために好ましい反応温度は60～80℃である。

重縮合反応の後、熟成を行った後に生成した沈殿あるいはゲルを濾過し、必要に応じて洗浄を行った後に乾燥すると、細孔内に界面活性剤が充填されたままの多孔体前駆体を得られる。

25 この多孔質粒子前駆体を、重縮合反応において使用したのと同じ界面活性剤を含む水溶液(典型的には重縮合反応時と同等かそれ以下の界面活性剤濃度とす

る) 中あるいは水等の電解質液中に分散させ、当該前駆体を 50～200℃で水熱処理することができる。この場合、重縮合反応において使用した溶液をそのままあるいは希釈して加熱することができる。加熱温度は 60～100℃であることが好ましく、70～80℃であることがより好ましい。また、この時の pH は弱アルカリ性であることが好ましく、pH は例えば 8～8.5 であることが好ましい。この水熱処理の時間には特に制限はないが、1 時間以上が好ましく、3～8 時間がより好ましい。

この水熱処理後、多孔体前駆体を濾過した後に、乾燥し、余剰の処理液を取り去る。なお、多孔体前駆体を上記水溶液あるいは溶媒中に分散して pH 調整後水熱処理を開始する前に、あらかじめ室温で数時間～数十時間程度攪拌処理を行ってもよい。

次いで、多孔体前駆体から界面活性剤を除去するが、その方法としては、例えば、焼成による方法と水やアルコール等の溶媒で処理する方法が挙げられる。

焼成による方法においては、多孔質粒子前駆体を 300～1000℃、好ましくは 400～700℃で加熱する。加熱時間は 30 分程度でもよいが、完全に界面活性剤成分を除去するには 1 時間以上加熱することが好ましい。焼成は空気中で行うことが可能であるが、多量の燃焼ガスが発生するため、窒素等の不活性ガスを導入して行ってもよい。

溶媒を用いて多孔質粒子前駆体から界面活性剤を除去する場合は、例えば、界面活性剤の溶解性の高い溶媒中に多孔質材料前駆体を分散させ、攪拌後固形分を回収する。溶媒としては、水、エタノール、メタノール、アセトン等を使用することができる。

陽イオン性の界面活性剤を用いた場合は、少量の塩酸を添加したエタノールあるいは水中に多孔質材料前駆体を分散させ、50～70℃で加熱しながら攪拌を行う。これにより、陽イオン界面活性剤がプロトンによりイオン交換され抽出される。陰イオン性の界面活性剤を用いた場合は、陰イオンを添加した溶媒中で界

面活性剤を抽出することができる。また、非イオン性の界面活性剤を用いた場合は、溶媒のみで抽出することが可能である。なお、抽出時に超音波を照射することが好ましい。また、攪拌と静置とを組み合わせ、あるいは繰り返すことが好ましい。

5 本発明にかかる有機無機複合材料の形状は合成条件により制御することができる。なお、有機無機複合材料の形状は粒子の細孔の配列構造を反映しており、また、結晶構造が決まることにより形状も決まる。例えば、球状の粒子の結晶構造は三次元ヘキサゴナルであり、六角柱状の粒子の結晶構造は二次元ヘキサゴナルである。また、十八面体状の粒子の結晶構造はキュービックである。

10 有機無機複合材料の形状（結晶構造）に影響する合成条件としては、反応温度と界面活性剤の長さ（炭素数）が挙げられる。例えば、界面活性剤としてアルキルトリメチルアンモニウムを用いる場合は、そのアルキル基の炭素数と反応温度が有機無機複合材料の形状に影響を与える。例えば、反応温度が95℃でアルキル基の炭素数が18である場合は、六角柱状の粒子が生成しやすく、反応温度が
15 95℃でアルキル基の炭素数が16である場合は、十八面体状の粒子が生成しやすい。また、反応温度が25℃の場合は、アルキル基の炭素数が18と16のいずれの場合も球状粒子が生成しやすい。一方、反応温度が2℃でアルキル基の炭素数が18の時は、層状構造となり、反応温度が2℃でアルキル基の炭素数が16の時は、球状粒子が生成しやすい。

20 他方、(b) 表面修飾型有機無機複合骨格は、金属原子と酸素原子とで構成される無機酸化物の高分子主鎖を有するものである。ここで、主鎖を構成する金属原子としては、上記有機無機ハイブリッド系骨格の説明において例示された金属原子が挙げられるが、中でも、有機基及び酸素との結合性が良好なことから、ケイ素、アルミニウム及びチタンが好ましい。なお、表面修飾型有機無機複合骨格
25 において、金属原子は酸素原子と結合して酸化物を形成するが、この酸化物は2種以上の金属原子を含有する複合酸化物であってもよい。また、無機系骨格の主

鎖は、直鎖状、分岐状、梯子状、網目状のいずれであってもよい。

表面修飾型有機無機複合骨格における有機基としては、具体的には、メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；フェニル基等の炭素数6～12のアリール基等が挙げられる。これらの有機基の結合位置は、無機系骨格を構成する金属原子、酸素原子のいずれであってもよい。

表面修飾型有機無機複合骨格を有する有機無機複合材料の製造方法は特に制限されないが、例えばシリケート骨格（ $-\text{Si}-\text{O}-$ ）を形成する場合には、下記式（7）：



（式中、Rは炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表し、R'はメチル基又はエチル基を表す）

で表されるオルガノシラン、並びに必要に応じて用いられるテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のアルコキシシラン、をテンプレートとしての界面活性剤を用いて縮重合し、その後、界面活性剤を除去することによって得ることができる。また、上記のアルコキシシランや、ケイ酸ソーダ、カネマイト（kanemite、 $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）等の無機骨格成分を界面活性剤を用いて縮重合し、界面活性剤を除去して無機多孔体とした後、無機系骨格の表面に存在するシラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）に上記のオルガノシランやトリメトキシクロロシラン [$\text{Cl}-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$] 等のハロゲン化オルガノシランを反応させることによって、無機系骨格の表面に有機基を導入することもできる。

また、擬ペーマライト、アルミン酸ソーダ、硫酸アルミニウム、ジアルコキシアルミノトリアルコキシシラン等を用いることによって、アルミニウムを含有する無機系骨格を形成することができる。さらに、上記シリケート骨格の形成において例示された無機骨格成分のSiをTi、Zr、Ta、Nb、Sn、Hf等の金属に置き換えた酸化物を用いることによって、種々の金属（ M^{n+} ；MはTi

、Zr、Ta、Nb、Sn、Hf等の金属を表し、nは金属の電荷を表す)をシリケート骨格内に含むメタロシリケート系骨格($\text{SiO}_2\text{--MO}_{n/2}$)を得ることができる。具体的には、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等のチタネート化合物、硫酸バナジル(VO_2SO_4)、ホウ酸(H_3BO_3)又は塩化マンガン(MnCl_2)をアルコキシシランに加えて共重合反応を行うことによって、それぞれTi、V、B又はMnが導入されたメタロシリケート系多孔体を得ることができる。

なお、表面修飾型有機無機複合骨格の形成においては、テンプレートとして有機無機ハイブリッド系骨格の説明において例示された界面活性剤を用いることができ、また、有機無機ハイブリッド系骨格の形成と同様にして縮重合及び界面活性剤の除去を行うことができる。

本発明の固体電解質は、上記の構成を有する有機無機複合材料の細孔内において、イオン交換能を有する官能基が有機基と結合した構成を有するものであり、水蒸気の相対圧力が1.0未満であっても、安定化ジルコニウム等の従来の固体電解質よりも低温で十分に高いイオン伝導性を示すものである。

ここで、イオン交換能を有する官能基は、本発明の固体電解質にイオン伝導性を付与する機能に加えて、細孔内が水等の電解質液で満たされる現象を起こりやすくする機能を有している。すなわち、本発明にかかる有機無機複合材料の細孔内にイオン交換能を有する官能基が配置されていない場合であっても毛管凝縮現象が発現するが、本発明の固体電解質においては、その細孔内にイオン交換能を有する官能基を配置することによって、電解質液の相対圧力がより低い条件下で細孔内を電解質液で十分に満たすことができる。

イオン交換能を有する官能基としては、具体的には、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、スルホンイミド基等が挙げられるが、当該官能基がスルホン酸基($\text{--SO}_3\text{H}$)、リン酸基($\text{--PO}_4\text{H}_2$ 又は $\text{>PO}_4\text{H}$)及びカルボン酸基(--COOH)からなる群より選ばれる少なくとも1種であると、電解質液の相対圧力がより低い条件下で細孔内を電解質液で十分に満たすことができるとともに、

より高いイオン伝導性を得ることができるので好ましい。

また、イオン交換能を有する官能基を有機基と結合させる方法については特に制限されないが、例えば、イオン交換能を有する官能基がスルホン酸基である場合には、発煙硫酸、無水硫酸（酸酸化硫黄、 SO_3 ）、クロロスルホン酸（クロロ硫酸、 ClSO_3H ）等のスルホン酸化剤を用いる方法；

イオン交換能を有する官能基がリン酸基である場合には、オキシ塩化リン（ POCl_3 ）等のリン酸化剤を用いる方法や、クロロメチル化後に亜リン酸トリエチルを反応させた後で加水分解する方法；

イオン交換能を有する官能基がカルボン酸基である場合には、有機基として側鎖基又は末端基がメチル基である基を導入し、そのメチル基を酸化する方法、等が挙げられる。

このようにして得られる本発明の固体電解質の形状は特に制限されないが、例えば、薄膜状とすることによって固体電解質膜として好適に用いることができる。なお、薄膜状の固体電解質は、例えば、有機無機複合材料の製造工程において、多孔体前駆体を含むゾル溶液をガラス基板等に塗布し、乾燥した後、焼成して界面活性剤を除去して薄膜状の有機無機複合体を得、さらに上記の方法によりイオン交換能を有する官能基を有機基と結合させることによって好適に得ることができる。

また、本発明の固体電解質の形状が粒子状である場合、本発明の固体電解質粒子を他の電解質（以下、「第二の電解質」という）中に分散させた複合電解質として用いることもできる。ここで、第二の電解質としては、パーフルオロスルホン酸、パーフルオロホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルベンジルホスホン酸、ポリリトリフルオロスチレンスルホン酸等の単独重合体や共重合体；エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン共重合体、エチレンーク

ロロトリフルオロエチレン共重合体等のフッ素樹脂にスチレンやトリフルオロスチレンをグラフト重合してスルホン化又はメチルスルホン化したグラフト重合体；ポリスルホンスルホン酸膜、ポリエーテルエーテルケトンスルホン酸膜、ポリパラフェニレン誘導体スルホン酸膜等の炭化水素系高分子、等が挙げられる。これらの第二の電解質は、従来より公知の方法により合成したものを用いてもよく、市販品を用いてもよい。例えば、パーフルオロスルホン酸の場合、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルスルホン酸ビニルエーテルとを所定の条件下で共重合させたものを用いてもよく、Aciplex、Nafion、Flemion等の市販品を用いてもよい。

本発明の複合電解質における本発明の固体電解質の粒子の含有量は、その優れたイオン伝導性を損なわない限りにおいて特に制限されないが、好ましくは複合電解質全量を基準として40～80重量%である。複合電解質中における本発明の固体電解質の含有量が前記下限値未満であると、雰囲気中の電解質液の相対圧力が1.0未満である場合に十分に高いイオン伝導性が得られない傾向にあり、他方、前記上限値を超えると、膜状に成型しにくかったり、膜強度が低下する傾向にある。

上記の構成を有する本発明の固体電解質及び複合電解質は、雰囲気中の電解質液の相対圧力が1.0未満であっても、安定化ジルコニウム等の従来の固体電解質に比べて低い温度で十分に高いイオン伝導性を得ることを可能とするものであり、固体高分子型燃料電池や酸化物型燃料電池の電解質膜、全固体電池の電解質、センサー等の用途に好適に用いることができる。なお、本発明において用いられる電解質液としては特に制限されず、具体的には、水、アルコール、ピリジン、イミダゾール等が挙げられるが、これらの中でも水を用いることが好ましい。また、本発明の固体電解質及び複合電解質の使用条件は特に制限されないが、電解質液の相対圧力は0～70%であることが好ましく、また、使用温度は0～100℃の範囲内であることが好ましい。

実施例

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[実施例 1]

5 (多孔質粒子の作製)

10 オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド ($C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Cl$ 、以下、「 C_{18} TMA」という) 16.665 g (47.88 mmol)、イオン交換水 500 g 及び 6N NaOH 水溶液 40 g (NaOH 含有量: 200 mmol) を 1000 ml ナス型フラスコに入れ、50~60℃で攪拌して透明な溶液を得た。この溶液を室温まで冷却した後、激しく攪拌しながら 1,4-ビス
15 (トリエトキシシリル) ベンゼン (以下、「BTB」という) 20 g (49.67 mmol) を加え、さらにフラスコを手で揺らしながら 20 分間の超音波処理を行って溶液中に BTB を分散させた。得られた反応混合物を 95~98℃で 20 時間静置したところ、白色沈殿が生成した。反応混合物を冷却せずに濾過して沈殿を回収し、界面活性剤を含有する多孔質粒子前駆体 8.22 g を得た。

20 次に、得られた多孔質粒子前駆体 1 g を、36 重量%の塩酸を含有する塩酸-エタノール混合溶液 250 ml に分散し、70℃で 8 時間攪拌した。その後、濾過により沈殿を回収し、無水エタノール 250 ml を用いた洗浄、風乾、並びに室温、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr での真空乾燥を順次行い、目的の多孔質粒子を得た。

25 得られた多孔質粒子について、 ^{13}C -NMR 及び ^{29}Si -NMR の測定、X 線回折の測定、窒素吸着等温線の測定、並びに電子顕微鏡観察を行った。得られた X 線回折パターンを図 1 及び図 2 に、窒素吸着等温線を図 3 に、細孔径分布曲線を図 4 にそれぞれ示す。なお、図 2 に示す X 線回折パターンは図 1 に示す X 線パターンの $2\theta = 1 \sim 10$ の領域の縮尺を変えたものである。

上記測定の結果から、得られた多孔質粒子が 2 次元ヘキサゴナルのメソ孔を有

すること、その骨格の組成が $-C_6H_4-Si_2O_3-$ であること、並びに界面活性剤が完全に除去されていることが確認された。また、多孔質粒子が有する細孔の中心細孔直径は 2.8 nm であり、BET比表面積は $850\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は 0.63 cm^3 であり、細孔壁の厚さは 2.5 nm であることがわかった。

(固体電解質の作製 (スルホン酸化))

上記の多孔質粒子 0.5 g に $50\text{ 質量}\%$ 発煙硫酸 23 g を加えて $95\sim105^\circ\text{C}$ で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後、エタノールを加えて過剰の発煙硫酸を分解させた。反応混合物中の沈殿を濾過により回収し、水で洗浄した後、イオン交換水に加えて1時間煮沸した。さらに、 6 N 塩酸中で1晩攪拌し、濾過により得られた沈殿を室温、 $10^{-2}\sim10^{-3}\text{ Torr}$ で真空乾燥して目的の固体電解質を得た。

得られた固体電解質について、以下の手順で水酸化ナトリウム滴定を行った。すなわち、固体電解質 50 mg を 70°C 、 $10^{-2}\sim10^{-3}\text{ Torr}$ で十分に真空乾燥した後、 $10\text{ 重量}\%$ 塩化ナトリウム水溶液に1晩浸漬した。その後 0.05 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定し、水素イオン(H^+)の当量を測定した。得られた滴定曲線を図5に示す。なお、図5中、曲線aは 0.05 N 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量とpHとの相関を表し、曲線bは 0.05 N 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量と $d(\text{pH})/dV$ (滴下量VにおけるpHをVで微分した値)との相関を表す。図5に示すように、得られた固体電解質中には $5.5\times10^{-4}\text{ eq/g}$ の水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格($-C_6H_4-Si_2O_3-$)のフェニレン基のうちの 14.3% がスルホン酸化されて $-O_{1.5}Si-C_6H_3(SO_3H)-SiO_{1.5}-$ で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

また、上記の固体電解質について、X線回折及び窒素吸着等温線の測定を行った。得られたX線回折パターンを図1及び図2に、窒素吸着等温線を図3に、細

孔径分布曲線を図4にそれぞれ示す。これらの結果から、固体電解質が有する細孔の中心細孔直径は2.8 nmであり、BET比表面積は760 m²/gであり、細孔容積は0.50 cm³であり、細孔壁の厚さは2.5 nmであり、細孔内へのスルホン酸基の導入後も均一なメソ多孔構造が保持されていることが確認された。なお、図1に示す多孔質粒子及び固体電解質のX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 11.6^\circ$ 、 23.5° 、 35.5° に3つのピークが認められたが、この結果は、固体電解質（又は多孔質粒子）の骨格を構成するベンゼン環が細孔壁中に含まれており、細孔壁内に規則的な構造が存在することを示唆するものである。

[実施例2]

実施例1における50質量%発煙硫酸23 gの代わりに60質量%発煙硫酸30 gを用い、75～85℃で5.5時間反応させたこと以外は実施例1と同様にして固体電解質を作製し、水酸化ナトリウム滴定を行った。その結果、得られた固体電解質中には 3.2×10^{-4} eq/gの水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格（ $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}_2\text{O}_3-$ ）のフェニレン基のうちの8.3%がスルホン酸化されて $-\text{O}_{1.5}\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})-\text{SiO}_{1.5}-$ で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

[実施例3]

実施例1における50質量%発煙硫酸23 gの代わりに無水硫酸（ SO_3 ）30 gを用い、40℃で5.2時間反応させたこと以外は実施例1と同様にして固体電解質を作製し、水酸化ナトリウム滴定を行った。その結果、得られた固体電解質中には 1.1×10^{-4} eq/gの水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格（ $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}_2\text{O}_3-$ ）のフェニレン基のうちの2.9%がスルホン酸化されて $-\text{O}_{1.5}\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})-\text{SiO}_{1.5}-$ で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

[実施例4]

実施例1における50質量%発煙硫酸23 gの代わりに50質量%無水硫酸（

SO₃) / テトラクロロエチレン (CHCl₂CHCl₂) 混合溶液 30 g を用い、50～60℃で5.5時間反応させたこと以外は実施例1と同様にして固体電解質を作製し、水酸化ナトリウム滴定を行った。その結果、得られた固体電解質中には1.2×10⁻⁴ eq/gの水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格 (—C₆H₄—Si₂O₃—) のフェニレン基のうちの3.1%がスルホン酸化されて—O_{1.5}Si—C₆H₃(SO₃H)—SiO_{1.5}—で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

[比較例1]

比較例1として、パーフルオロスルホン酸からなる高分子電解質膜 (商品名: Nafion 112、デュポン製) を後述する水蒸気吸着特性評価試験に用いた。

[比較例2]

比較例2として、実施例1で得られた、細孔内にスルホン酸基が導入されていない多孔質粒子を後述する水蒸気吸着特性評価試験に用いた。

(水蒸気吸着特性評価試験)

実施例1及び比較例1の固体電解質、並びに比較例2の多孔質粒子の各々について、水蒸気の相対圧力が所定の値に制御された水蒸気を25℃で飽和するまで接触させたときの水蒸気の吸着量を測定した。この測定により得られた水蒸気吸着等温線を図6に示す。

図6に示すように、実施例1の固体電解質の場合は、水蒸気の相対圧力が0.45を超えると水蒸気吸着量が顕著に増加し、水蒸気の相対圧力0.6のときに細孔容積の90%に相当する0.45gの水蒸気吸着量を示し、水蒸気の相対圧力が1.0未満であっても細孔内が水で十分に満たされることが確認された。なお、比較例2の多孔質粒子の場合にも水蒸気の相対圧力の増加に伴う水蒸気吸着量の顕著な増加が認められたが、そのような現象が認められたのは水蒸気の相対圧力が0.6を超えてからであった。これらの結果は、細孔内へのスルホン酸基

の導入による水蒸気吸着特性の向上効果を示唆するものである。

これに対して、比較例 1 の固体電解質の場合は、水蒸気の相対圧力が 0.9 を超えても水蒸気の十分な吸着は認められず、水蒸気の相対圧力が 100% 未満である場合には十分なイオン伝導性が得られないことが確認された。

5 [実施例 5～8]

(導電率の測定)

10 実施例 1 の固体電解質をパーフルオロスルホン酸 (Nafion, du Pont 社製) のエタノール溶液 (パーフルオロスルホン酸の含有率: 5%) と所定の配合比で混合してペースト化した。これを乾燥した後、錠剤成型器で圧力 1100 kg/cm² で成形し、直径 10 mm のペレットを得た。このとき、固定電解質の含有割合 ([固体電解質の配合量] / [固体電解質とパーフルオロスルホン酸との配合量の和]) が重量換算で 0.60、0.80、0.89、0.91 となるようにして実施例 5～8 のペレットを作製した。

15 得られたペレットのそれぞれを 2 枚のパーフルオロスルホン酸膜 (Nafion 112, du Pont 社製) で挟み、これを導電性測定セル (電極: パーフルオロスルホン酸 (Nafion) 溶液によるコーティングが施された円盤状の白金黒めっき、電極直径: 10 mm) に装着して圧力 32 kg/cm² で電極を押し付けた。このセルを純水に浸漬し、LCR メータにて 1 kHz での交流抵抗を測定することにより導電率を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

20 [比較例 3]

25 実施例 1 と同様にして多孔質粒子を作製した後、固体電解質の作製工程 (スルホン酸化工程) を行わずにそのままパーフルオロスルホン酸/エタノール溶液と混合したこと以外は実施例 5 と同様にして、ペレット (多孔質粒子の含有割合 (重量換算値): 0.60) を作製し、その導電率を測定した。得られた結果を表 1 に示す。

表 1

	固体電解質の 含有割合	導電率 [S/cm]
実施例5	0.60	0.021
実施例6	0.80	0.017
実施例7	0.89	0.017
実施例8	0.91	0.015
比較例3	(0.60)*	0.0014

*多孔質粒子の含有割合を表す。

表 1 に示したように、実施例 5 ～ 8 のペレットの場合は十分に高い導電率を達成することができたのに対して、比較例 3 のペレットは非常に小さい導電率を示した。この結果は、固体電解質において、スルホン酸基が導電性の発現に有効に作用していることを示唆するものである。また、実施例 5 ～ 8 のペレットには測定後に多くのひびや割れが見られたことから、固体電解質粒子自体の導電率は表 1 に示した測定値よりも大きいものと考えられる。

産業上の利用可能性

以上説明した通り、本発明の固体電解質によれば、雰囲気中の水蒸気の相対圧力が 1.0 未満であっても、安定化ジルコニウム等の従来の固体電解質よりも低温で十分に高いイオン伝導性を達成することが可能となる。

請求の範囲

1. 中心細孔直径1～30nmの細孔を有し、且つ

5 金属原子、前記金属原子に結合した酸素原子、並びに前記金属原子又は前記酸素原子に結合した炭素原子を1以上有する有機基からなる骨格と、前記細孔内において前記有機基と結合したイオン交換能を有する官能基と、を有する有機無機複合材料からなる固体電解質。

10 2. 前記イオン交換能を有する官能基が、スルホン酸基、リン酸基及びカルボン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の固体電解質。

3. 前記骨格が、炭素原子を1以上有する有機基と、前記有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した2以上の金属原子と、前記金属原子に結合した1以上の酸素原子と、からなる請求項1又は2に記載の固体電解質。

15 4. 形状が薄膜状であることを特徴とする、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の固体電解質。

5. 形状が粒子状である請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の固体電解質を第二の電解質中に分散させてなる複合電解質。

図1

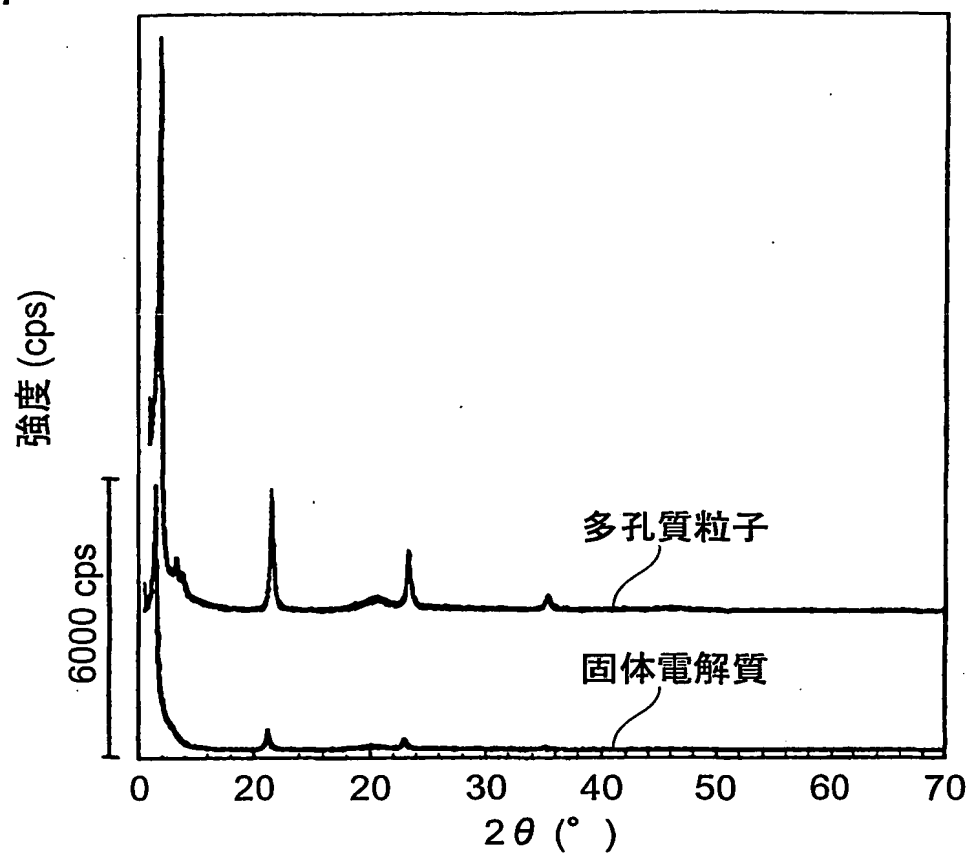


図2

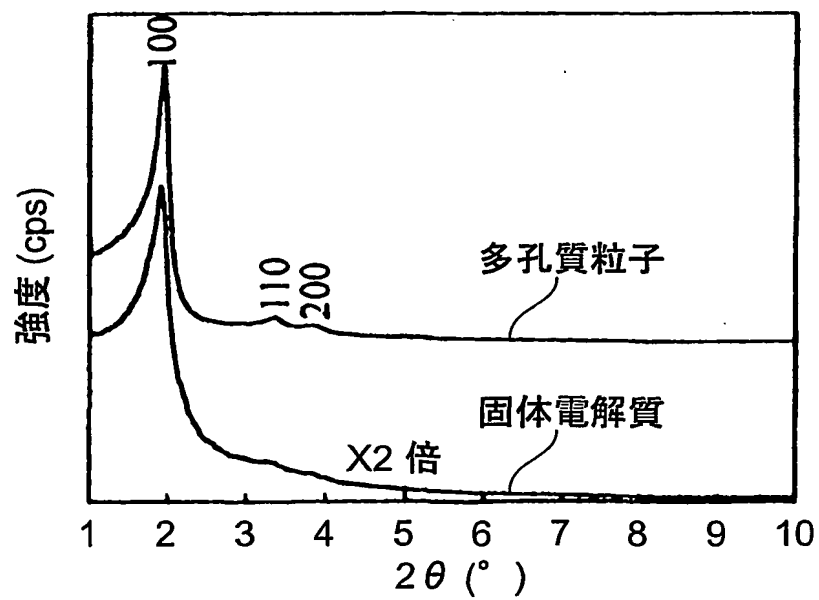


図3

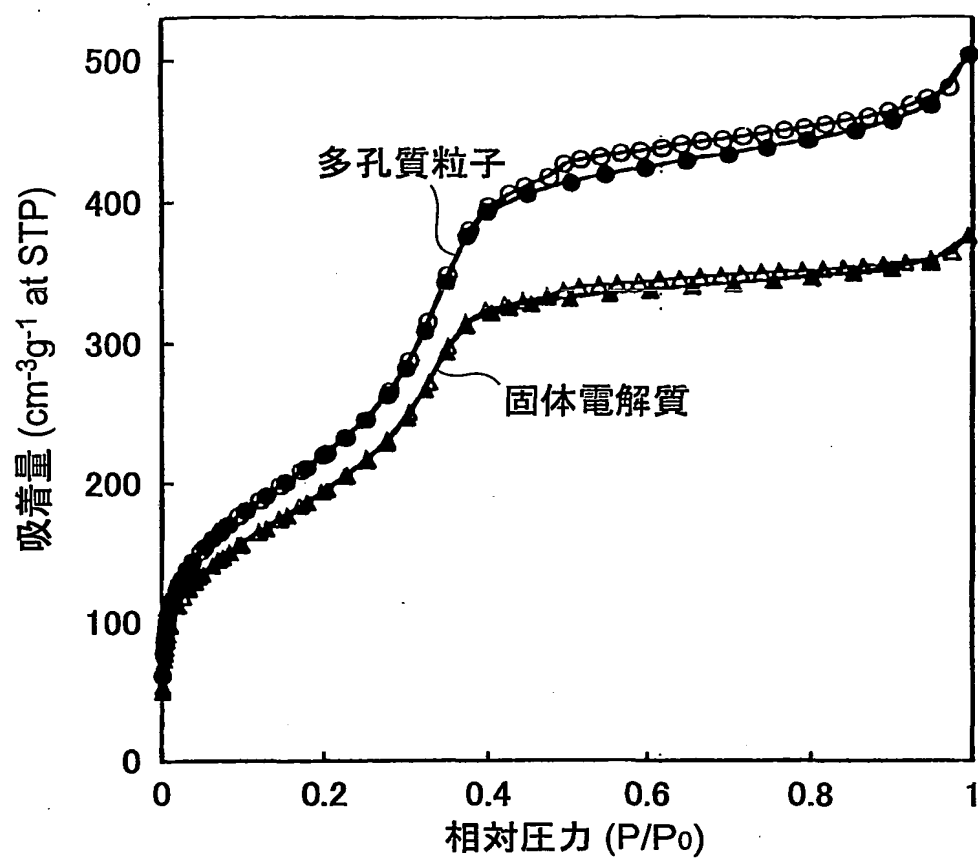


図4

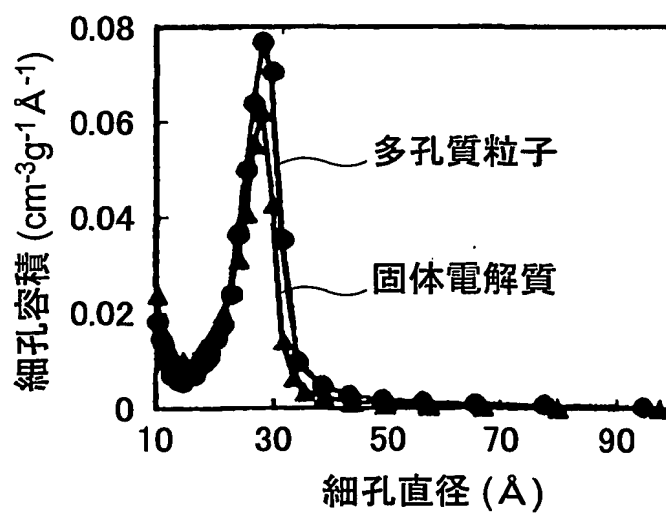


図5

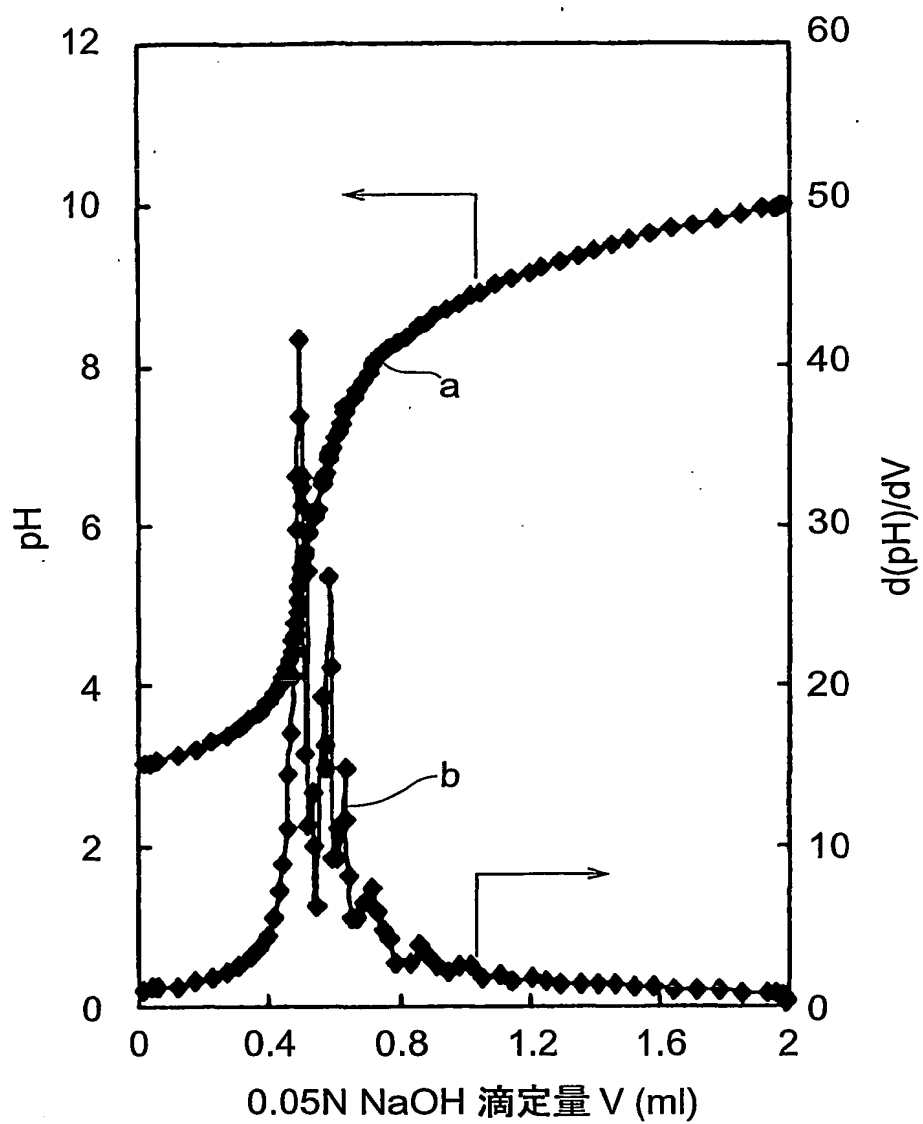
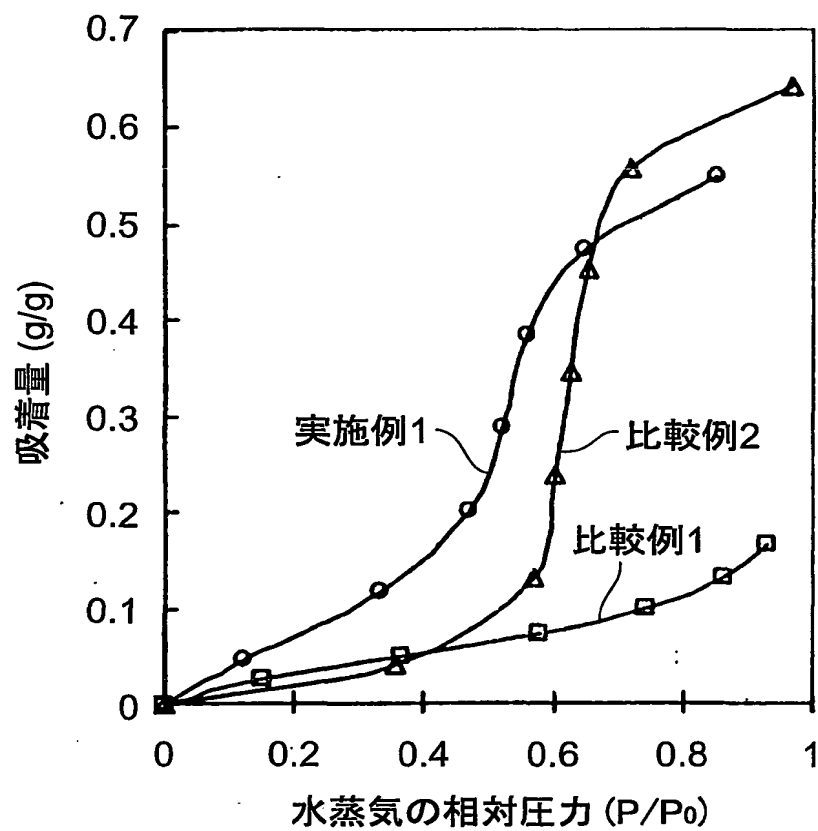


図6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B1/06, H01M8/02, 6/18, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B1/06, H01M8/02, 6/18, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY	JP 2001-35509 A (Agency of Industrial Science and Technology), 09 February, 2001 (09.02.2001), Claims 1, 4, 8; Par. Nos. [0017], [0051] (Family: none)	1-5
Y	EP 309259 A (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 29 March, 1989 (29.03.1989), Claims, 1, 2, 5, 6, 12, 13 & JP 1-158051 A	1-5
PA	JP 2001-155744 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 08 June, 2001 (08.06.2001) (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 January, 2002 (28.01.02)Date of mailing of the international search report
05 February, 2002 (05.02.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B1/06, H01M8/02, 6/18, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B1/06, H01M8/02, 6/18, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PY	JP 2001-35509 A (工業技術院長) 2001.02.09, 請求項1, 4, 8, 【0017】、【0051】 (ファミリーなし)	1-5
Y	EP 309259 A (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1989.03.29 特許請求の範囲1, 2, 5, 6, 12, 13 & JP 1-158051 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.01.02

国際調査報告の発送日

05.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉水 純子

4X

7738

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2001-155744 A (株式会社豊田中央研究所) 2001.06.08 (ファミリーなし)	1-5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.